

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-23760

(43) 公開日 平成5年(1993)2月2日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 1 D 33/00		6689-4E		
C 2 5 B 11/03		8414-4K		
H 0 1 M 4/12	A	9270-4K		
4/64	A	7803-4K		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平3-203993

(22) 出願日 平成3年(1991)7月18日

(71) 出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社
東京都港区新橋5丁目11番3号

(72) 発明者 今村 正樹

愛媛県新居浜市王子町3-241

(72) 発明者 寺尾 薫

愛媛県新居浜市河内町12-19

(74) 代理人 弁理士 押田 良久

(54) 【発明の名称】 多孔性金属箔の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 簡易な方法によって容易に空孔率の高い多孔性金属箔を製造する方法を提供すること。

【構成】 電極板をあらかじめ疎水化処理をして疎水性にしておく。この電極板を使用して常法にしたがって電解処理を行ない、疎水化処理した電極板上に金属を箔状に析出電着させる。電着した金属箔を電極板から剥離して製品多孔性金属箔を得る。

【効果】 簡易な方法で容易に空孔率の高い多孔性金属箔を製造し得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電極板面に疎水処理を施し、該電極板上に水溶液より電解にて金属を析出させることを特徴とする多孔性金属箔の製造方法。

【請求項2】 疎水性基を有するカルボン酸を電極板表面に塗布することを特徴とする請求項1記載の多孔性金属箔の製造方法。

【請求項3】 金属箔がニッケル、コバルト、亜鉛である請求項1又は2記載の多孔性金属箔の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電池の極板、種々の化学反応用触媒、気体や液体用フィルターなどに使用する空孔率（ $1 - P_a$ （見掛け密度／ P_t （真密度）で定義される）の高い多孔性金属箔を容易に製造することができる多孔性金属箔の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】多孔性金属箔は、電池の極板、種々の化学反応における触媒、気体や液体のフィルターなどに使用されているが、その製造方法としては、(1) 金属を電析させようとする電極表面に所望形状の絶縁性樹脂膜を形成しておいて電析処理することによって、絶縁性樹脂膜の形成された部分に電着を行わず孔として残し、他の部分に金属を電着させて多孔性金属箔とする方法。(2) 金属繊維あるいは金属粉を焼結して多孔性とする方法。(3) 発泡樹脂に電導性をもたせ、電気めっきする方法。(4) 金属箔を製造した後、打ち抜き処理して孔をあけ多孔性とする方法などが一般的に知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、(1) の電極表面に絶縁性樹脂膜を形成し電解析出する方法では、フォトレジストなどを使用し、精度のよい金属箔が製造できる方法ではあるが、絶縁性樹脂膜を形成する工程が複雑であり、大がかりな設備が必要であり、コスト高となるという問題がある。(2) の金属繊維や粉を焼結する方法は、薄い金属箔の製造には不向きであり、又、孔径の制御も困難であるといった問題がある。(3) の発泡樹脂に電気めっきする方法は、空孔率の高いものの製造が可能ではあるが、発泡樹脂の導電性処理や電気めっきした後に、樹脂を除去するための焼結・還元工程が必要であり、工程が複雑であり、又、厚さ100 μ m程度の箔の製造にはむかないといった問題がある。さらに、(4) の箔を打ち抜きして製造する方法は、空孔率の高い金属箔の製造は困難であるといった問題がある。このように、従来知られている方法は、いずれも前記のような問題を有するものである。

【0004】本発明は、簡単な方法で容易に空孔率の高い多孔性金属箔の製造方法を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記問題を解決し、前記目的を達成するために鋭意研究の結果、電極表面に油などによる汚れが存在すると、電極表面上で発生した水素が気泡となって電極表面上に残り、電解液との接触が不十分となり、この部分には金属の電着がおきないという知見に基づいて、電極表面を積極的に疎水性とすることによって目的を達し得ることを見出して本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、電極板面に疎水処理を施し、該電極板上に水溶液より電解にて金属を析出させる多孔性金属箔の製造方法である。

【0006】本発明において使用する電極板は、表面に凹凸がある方が好ましく、JIS B 0616に基づいて測定した10点平均粗さ R_z が3～50 μ mの範囲であることが好ましい。これは、後述するように発生する水素気泡を保持する上から好ましいからである。

【0007】本発明において電極板面を均一に疎水性に変える処理法としては、①疎水性基を有するカルボン酸を吸着させる。②高級アルコール塩と金属とを用いてカップリングする。③フッ化エチレンでコーティングする。などが挙げられ、いずれの方法も適用可能であって、一般的な方法であるから、電極板の材質、作業方法や電解方法などによって、どの方法を採用するかを決定すればよい。しかし、施行に当っては、採用した方法の通常行なわれている条件にしたがって行なえばよい。

【0008】電解は、一般的な条件で行なえばよく、たとえば、ニッケルでは、ワット浴を基本とした電解液を用いて、40～60℃、0.1～10A/dm²の条件で電解すればよい。ただし、高pHの電解液では、金属の析出に伴う水素の発生量が少なく、逆にpHの低い電解液では、水素の発生量が多く、空隙を作るに必要な水素量以上の水素が保持されるために、その一部は、電極から離脱し、空隙が形成されない部分となる。ニッケルやコバルトの場合では、電解液のpHは、3～5であることが空孔率の高い金属箔を製造する上から適している。

【0009】本発明によって製造し得る多孔性金属箔は、ニッケル、コバルト、亜鉛などを主とし、酸性水溶液中から電解採取できる金属であれば同様に多孔性金属箔を得ることができるものである。

【0010】

【作用】一般に、水溶液中からの金属の電析反応は、 $M^{n+} + ne^- = M$

で表わされる。これは、水溶液中の反応であるから、以下の反応による水素の発生が競争するものである。

【0011】 $2H^+ + 2e^- = H_2$

しかし、ニッケル、コバルト、亜鉛などは水素より卑な金属であるから、金属の電析よりも水素の発生が優先し、pH-電位図から明らかなように、本来、水溶液から電解により金属を得ることは不可能な筈である。ところが、これらの金属が電解によって工業的に製造されて

3

いることは周知の通りである。このように、このような水素より卑な金属が電解によって析出が可能なのは、これら金属上での水素過電圧が十分大きいために、水素発生が抑えられるためである。しかしながら、水素発生は、皆無にまで抑えることはできず、水溶液のpHや電流密度など電解条件にもよるが、いくらかの水素の発生を伴いながら、金属の電着が進むものである。

【0012】通常、電極表面は親水性であるために、電解中に電極上で発生した水素は、電極表面から離脱し、表面が平滑な金属が析出するものである。一方、電極表面に油などの汚れが存在すると、電極表面で発生した水素が気泡となって電極表面に付着して電解液との接触が不十分となり、その部分には金属の電着がおこらず、電着金属にピットが生じることになる。これは、濡れ性が関係するものであって、電極表面が油などで汚れていない親水性の状態であれば、電極方面で水素が発生しても電極が水に濡れ易いために、水素気泡と電解液との置換が容易におこり水素気泡が除去されることになる。逆に、電極表面が疎水性の場合には、水に濡れないために、水素気泡は除去されず、発生した水素が電極表面に保持されたままになるものである。

【0013】本発明は、この現象を積極的に行なわせたものであって、あらかじめ電極表面を疎水性に処理し、その電極表面上に金属の析出反応を行なわすことによって金属の析出に伴って発生する水素気泡を電極表面に保持させるものである。したがって、このような状態の電解では水素気泡の保持された部分では電解液との接触がないため金属の電着が抑制されることになり、多孔性の金属箔を製造できるものである。又、電極表面に適度の凹凸が存在することで水素気泡を強固に保持でき、空孔率の高い箔の製造が可能となるものである。

【0014】

【実施例】次に、本発明の実施例を述べる。

実施例 1

電解液としてpH4.0のワット浴($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 240g/l、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 45g/l、 H_3BO_3 30g/l)を用い、陰極として、あらかじ

4

めステアリン酸を付着させて疎水処理を行なった電極面積：35×35cm、10点平均粗さ：Rz15μmのチタニウム板、陽極として金属ニッケルを使用して、浴温50℃、陰極電流密度2A/dm²、で90分間電解した。

【0015】この結果、チタニウム板には、厚さ100μmで均一な空孔を有するニッケル箔が得られた。このニッケル箔の空孔率は、75%であった。

実施例 2

10 電解液として、pH4.0の CoSO_4 240g/l、 CoCl_2 45g/l、 H_3BO_3 30g/lの水溶液を用い、陰極として、あらかじめステアリン酸を付着させて疎水処理を行なった電極面積：35×35cm、10点平均粗さ：Rz15μmのチタニウム板、陽極として金属コバルトを使用して、浴温50℃、陰極電流密度2A/dm²で90分間電解した。

【0016】この結果、チタニウム板に、厚さ100μmで均一な空孔を有するコバルト箔が得られた。このコバルト箔の空孔率は、70%であった。

20 実施例 3

電解液として、pH4.0の ZnSO_4 240g/l、 Na_2SO_4 30g/l、 CHCOONa 15g/lの水溶液を用い、陰極として、あらかじめステアリン酸を付着させて疎水処理を行なった電極面積：35×35cm、10点平均粗さ：Rz15μmのチタニウム板、陽極として金属亜鉛を使用して、浴温30℃、陰極電流密度1A/dm²で3時間電解した。

30 【0017】この結果、チタニウム板に厚さ100μmで均一な空孔を有する亜鉛箔が得られた。この亜鉛箔の空孔率は、70%であった。

【0018】

【発明の効果】本発明は、疎水処理をした電極板を使用して電解処理するものであるから、通常の電解浴、電解条件で電解することによって疎水処理電極板上に金属を析出させ、これを剥離することによって、きわめて容易に空孔率の高い多孔性金属を得ることができるものであって顕著な効果が認められる。